

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/06		(11) Numéro de publication internationale: WO 97/23193
A1		(43) Date de publication internationale: 3 juillet 1997 (03.07.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01831		(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Date de dépôt international: 19 novembre 1996 (19.11.96)		
(30) Données relatives à la priorité: 95/15290 21 décembre 1995 (21.12.95) FR		
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).		
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CAUWET-MARTIN, Danièle [FR/FR]; 53, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). LION, Bertrand [FR/FR]; 2, rue Denis-Papin, F-93190 Livry-Gargan (FR). MONDET, Jean [FR/FR]; 90, rue Roger-Lemaire, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR).		
(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).		Publiée Avec rapport de recherche internationale.
(54) Title: COMPOSITIONS FOR THE TREATMENT OF KERATINIC MATERIALS CONTAINING THE ASSOCIATION OF A POLYAMPHOLYTE POLYMER AND A CATIONIC POLYMER		
(54) Titre: COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN POLYMERE POLYAMPHOLYTE ET D'UN POLYMERE CATIONIQUE		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a composition for the treatment of keratinic materials, particularly human hair, containing in a cosmetically and/or dermatologically acceptable aqueous medium at least: a) a polyampholyte polymer comprised of at least one ethylenically unsaturated monomer and comprising in the chain or sideways of the chain equimolar or substantially equimolar quantities of negative charges and positive charges; said polymer is water insoluble at a concentration higher than or equal to 1 % by weight at 20 °C; b) a cationic polymer of which the cationic charge density is lower than or equal to 4 meq/g. They are used as capillary products to be rinsed for hair care, hair washing and/or hair combing. They have a good hair dressing effect and good wet hair combing out properties.</p>		
(57) Abrégé		
<p>L'invention a pour objet une composition pour le traitement des matières kératiniques en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins: a) un polymère polyampholyte constitué d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et comportant dans la chaîne ou latéralement à la chaîne, des quantités équimolaires ou pratiquement équimolaires de charges négatives et de charges positives; ledit polymère étant insoluble dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 1 % en poids et à 20 °C; b) un polymère cationique dont la densité de charge cationique est inférieure ou égale à 4 meq/g. Elles sont utilisées comme produits capillaires à rincer pour le lavage, le soin, et/ou le coiffage. Elles présentent un bon effet coiffant et de bonnes propriétés de démêlage des cheveux mouillés.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES
CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN POLYMERE POLYAMPHOLYTE ET D'UN
POLYMERE CATIONIQUE

5 La présente invention est relative à de nouvelles compositions pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux contenant l'association d'un polymère polyampholyte et d'un polymère cationique ainsi que leurs utilisations.

10 On recherche depuis quelques années dans le domaine des shampoings et après-shampoings des produits conditionneurs des cheveux permettant d'apporter des effets cosmétiques supplémentaires après application et rinçage. On cherche notamment à réaliser des shampoings ou après-shampoings apportant des propriétés coiffantes.

15 On a envisagé dans la demande de brevet JP 7-15115 et le brevet USP 4 994 088 des compositions shampoings à base de polymères polyampholytes. Il s'agit de polymères polyelectrolytes particuliers ayant des quantités équimolaires (ou pratiquement équimolaires) de charges négatives et de charges positives. Ces polymères sont généralement insolubles dans l'eau et présentent la caractéristique de
20 se déposer sur les cheveux par dilution et précipitation lors de l'étape de rinçage et de fixer et/ou de maintenir la chevelure après application du shampoing.

Les polymères polyampholytes présentent cependant l'inconvénient de freiner le démêlage des cheveux mouillés.

25 La demanderesse a découvert qu'en associant à ces polymères polyampholytes certains polymères cationiques que l'on définira plus loin, on pouvait obtenir de manière surprenante des compositions capillaires rincées apportant, après application, à la fois des propriétés coiffantes et de bonnes propriétés de démêlage
30 des cheveux humides.

Les compositions selon l'invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins :

35

2

- a) un polymère polyampholyte constitué d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et comportant dans la chaîne ou latéralement à la chaîne, des quantités équimolaires ou pratiquement équimolaires de charges négatives et de charges positives ; ledit polymère étant insoluble dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 1% en poids et à 20° C ;

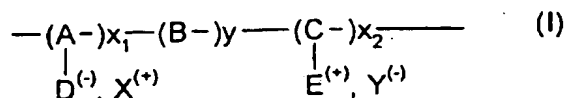
b) un polymère cationique dont la densité de charge cationique est inférieure ou égale à 4 meq/g.

- 10 Les polymères "polyampholytes" correspondant à la définition indiquée ci-dessus, conformes à l'invention présentent une charge globale proche de zéro à un pH voisin de 7.

Ces polymères sont en général insolubles dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 0,1% en poids et à 20° C. Certains peuvent se solubiliser dans des solutions aqueuses d'électrolytes, de préférence contenant des électrolytes minéraux. Certains peuvent également se solubiliser directement dans une base lavante à base de tensio-actifs, d'autres se solubilisent dans une base lavante en présence supplémentaire d'électrolytes. La solubilité de ces polymères dans le milieu aqueux dépendra de la structure du polyampholyte choisi. D'une façon générale, ces polymères vont pouvoir se déposer sur les cheveux par dilution et précipitation lors du rinçage, qu'ils soient appliqués en présence ou non d'électrolytes et/ou de tensio-actifs.

- 25 Les polymères polyampholytes de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

(1) les polymères de formule suivante :



- 30 dans laquelle :

- A- désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupe D⁽⁻⁾

- 35 - D⁽⁻⁾ désigne un groupement anionique choisi dans le groupe constitué par :

3

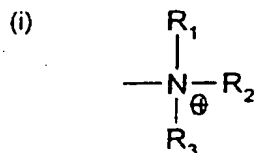
- (i) $-\text{COO}^\ominus$;
 (ii) $-\text{SO}_3^\ominus$;
 (iii) $-\text{PO}_3^\ominus$;
 (iv) $-\text{HPO}_3^\ominus$;

- X⁺ désigne un cation provenant de la neutralisation des groupes D par une base minérale ou organique ;

5 - B- est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, hydrophobe ou hydrophile, de préférence peu polaire ;

- C- est un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupement - E⁽⁺⁾;

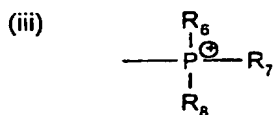
- E⁽⁺⁾ désigne un groupement cationique choisi dans le groupe constitué par :



10 dans laquelle R₁, R₂ et R₃, identiques ou différents, désignent hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₂, linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique) ;



dans laquelle R₄ et R₅, identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ;



où R₆, R₇ et R₈ identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

15 - Y⁽⁻⁾ désigne un anion résultant de la neutralisation des groupes E par un acide minéral ou organique ou de la quaternisation des groupes E ;

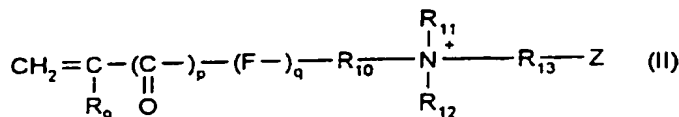
x₁, x₂ et y désignent respectivement les pourcentages en moles en groupe A, en groupe B et en groupe C ;

20 x₁ et x₂ étant identiques ou pratiquement identiques de telle sorte que la charge globale du polymère soit proche de 0 pour un pH voisin de 7 ; la somme x₁ + x₂ étant

4

de préférence supérieure ou égale à 40 % mole et y étant de préférence inférieur ou égale à 60 % mole.

(2) les polymères bétainiques de formule suivante :



5

dans laquelle :

R₉, R₁₁ et R₁₂ désignent, identiques ou différents un hydrogène ou un alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié ;

Z désigne COO⁽⁻⁾, SO₃⁽⁻⁾ ou HPO₃⁽⁻⁾ ;

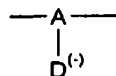
10 F désigne -NH ou O ou forme avec le groupe R₁₀ un cycle ou hétérocycle, aromatique ou non-aromatique en C₅-C₇ ;

R₁₀ et R₁₃ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné divalent en particulier un groupe -(CH₂)_n- avec n entier allant de 1 à 4 ;

R₁₀ peut former avec R₁₁ et R₁₂ un hétérocycle en C₅-C₇ ;

15 p vaut 0 ou 1 et q vaut 0 ou 1.

Dans la formule générale (I) telle que définie ci-dessus ; les monomères conduisant après copolymérisation aux motifs de structure :



20 - lorsque D⁽⁻⁾ désigne la fonction carboxylate, sont choisis parmi les sels d'acides carboxyliques linéaires, ramifiés ou cycliques (cycloaliphatiques ou aromatiques tels que les sels de l'acide crotonique, de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide vinylbenzoïque ; les sels des diacides carboxyliques tels que les sels de l'acide maléique, fumarique ou itaconique ainsi que leurs monoesters et monoamides ;

25

- lorsque D⁽⁻⁾ désigne la fonction sulfonate, sont choisis parmi les sels de l'acide acrylamido 2-méthyl-2 propane sulfonique, de l'acide vinylsulfonique et de l'acide styrène sulfonique sous forme neutralisée ; les sels du (méth)acrylate de 2-sulfoéthyle ;

30

- lorsque D⁽⁻⁾ désigne la fonction phosphonate, sont par exemple les sels de l'acide vinylphosphonique neutralisé.

Le contre ion $X^{(+)}$ associé à $D^{(-)}$ résulte en général de la neutralisation du groupe D par une base minérale telle que NaOH ou KOH ou une base organique telle qu'une amine ou un aminoalcool.

5

Dans la formule générale (I), les monomères conduisant aux motifs de structure -B- sont choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique hydrophiles ou hydrophobes, plus particulièrement peu polaires et sont choisis de telle sorte que le polymère final ne soit pas soluble dans l'eau en l'absence d'électrolyte et/ou de tensio-actif.

10

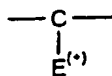
A titre d'exemple, on peut citer les monomères vinyliques tels que les esters vinyliques en C_1-C_{24} , linéaires, ramifiés ou cycliques, les oléfines comme l'éthylène, le styrène et ses dérivés substitués ; les esters ou les amides d'acide (méth)acrylique en C_1-C_{24} linéaires, ramifiés ou cycliques.

15

Les monomères conduisant par copolymérisation aux motifs -B- peuvent être copolymérisés avec des macromères siliconés présentant une fonction vinylique terminale. Ils peuvent également être copolymérisés par des monomères à groupes fluorés ou perfluorés du type vinylique, allylique ou (méth)acrylique comme par exemple le fluorure de vinylidène, le chlorotrifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène ; les (meth)acrylates perfluorés comme le (méth)acrylate de perfluorohexyle ou de perfluorooctyle.

20

Dans la formule générale (I), les monomères conduisant après copolymérisation aux motifs de structure :



sont choisis, de préférence parmi les

monomères, du type (méth)acrylique, vinylique, allylique ou diallylique comportant une fonction amine tertiaire quaternisée par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

30

On peut citer par exemple :

- le diméthylaminoéthyl(méth)acrylate,
- le diéthylaminoéthyl(méth)acrylate,
- le diméthylaminopropyl(méth)acrylate,
- le diméthylaminopropyl(méth)acrylamide,

- le 2-vinylpyridine,
- la 4-vinylpyridine,
- la diméthylallylamine,

5 quaternisés par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

Les polyampholytes de formule (I) particulièrement préférés sont choisis parmi les copolymères styrène sulfonate de sodium / chlorure de triméthylammonio éthyl-méthacrylate et les copolymères styrène sulfonate / chlorure de triméthylammonio propyl-(méth)acrylamide.

Les poids moléculaires des polyampholytes peuvent varier de 500 à 50.000.000 et sont de préférence supérieurs à 10.000.

15 Les polyampholytes de formule (II) particulièrement préférés sont choisis dans le groupe constitué par :

- le poly 1-vinyl-2-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde (J.C. SALAMONE, Polymer 1978, vol 19, P 1157) ;
- le poly 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde ;
- 20 - le poly 1-vinyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 1-vinyl-2-méthyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 2-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly 2-méthyl-5-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly 4-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- 25 - le poly diméthyl (2 méthacryloxyéthyl) (3 sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;
- le polydiéthyl (2-méthacryloxyéthoxy-2-éthyl)(3-sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;
- le poly 4-vinyl-4-(sulfobutyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly N-(3-sulfopropyl) N méthacrylamidopropyl N, N-diméthyl ammonium bétaine.

30 Ces polysulfobétaines sont citées dans Encyclopedia of Polymer Science and Engineering - Second Edition - vol 11, p 517.

Les polyampholytes de formule (I) peuvent être synthétisés par copolymérisation directe en solution dans l'eau avec ou sans électrolyte, par polymérisation en solution en milieu eau/solvant organique. Ils peuvent être obtenus par copolymérisation par précipitation ou polymérisation en dispersion dans un milieu eau/solvant organique.

Les méthodes générales de polymérisation de ces polymères sont décrites dans l'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, vol 11, p 521, Wiley Interscience.

- 5 Ils peuvent également être obtenus par polymérisation en émulsion inverse en présence d'eau et d'un solvant organique selon le procédé décrit dans l'article de J. M. CORPART et F. CANDAU, *Macromolecules*, vol. 26, n° 6 p 1333, 1993.

- 10 Ils peuvent être obtenus aussi par copolymérisation «miscellaire» dans l'eau suivant un procédé décrit dans l'article I. LACIK, *Polymer*, (1995), 36 (16), 3197-3211.

Lorsque la polymérisation est effectuée en solution dans l'eau, on utilise de préférence un amorceur hydrosoluble comme le persulfate de sodium ou de potassium ou un système redox.

15

Lorsque la polymérisation est effectuée en milieu organique ou hydroorganique, on peut également utiliser des amorceurs organiques. Pour contrôler le poids moléculaire final, la présence d'un agent de transfert peut être nécessaire dans le milieu de polymérisation.

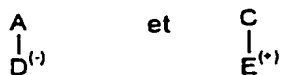
20

Les monomères constituant les polyampholytes de l'invention sont de préférence déjà neutralisés et/ou quaternisés. Lorsqu'on opère avec des monomères déjà neutralisés en solution dans l'eau, on observe, lors de la polymérisation, une autoneutralisation des groupes anioniques et cationiques entre eux ; ce qui peut provoquer une

25 précipitation du polymère formé.

Lorsqu'on opère en milieu dilué dans l'eau, on observe, lors de la polymérisation, une expulsion totale ou partielle des contre ions X^+ et Y^- dans la solution aqueuse.

- 30 Les polyampholytes de formule (I) peuvent également être obtenus par polymérisation directe de la paire d'ions monomères :



selon la méthode décrite par J.C. SALAMONE dans l'article extrait du *J. Macromol. Sc. Chem. A22* (5-7) p 653-664 (1985).

Les polymères polyampholytes de formule (II) peuvent être obtenus par synthèse du monomère déjà bétainisé en effectuant une réaction de quaternisation puis une polymérisation. Ils peuvent également être obtenus par réalisation du polymère à groupes amines puis par quaternisation.

5

Les polymères polyampholytes de l'invention sont présents dans les compositions de l'invention dans des proportions allant de préférence de 0,01 à 20 % en poids et plus particulièrement de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 10 Les polymères cationiques utilisés conformément à l'invention ont en général un poids moléculaire moyen en masse d'au moins 5000, préférentiellement d'au moins 10.000 et inférieur à 10.000.000 et plus particulièrement allant de 100.000 à 2.000.000. Ils ont en général des motifs contenant un atome d'azote tels que des motifs ammoniums quaternaires ou amino ou leurs mélanges. Leur densité de charge
- 15 cationique est inférieure ou égale à 4 meq/g et de préférence supérieure ou égale à 0,9 meq/g et plus préférentiellement comprise entre 1,1 et 3 meq/g. La densité de charge peut être déterminée selon la méthode Kjeldahl. Elle correspond en général à un pH de l'ordre de 3 à 9.

- 20 Parmi les polymères cationiques utilisables selon l'invention, on peut citer les copolymères de monomères vinyliques ayant des fonctions amines ou ammoniums quaternaires avec des monomères à insaturation éthylénique hydrosolubles tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les alkyl- ou dialkyl(méth)acrylamides, les alkyl(méth)-acrylates, le vinylcaprolactone, le vinylpyrrolidone ; ou biens d'autres monomères tels
- 25 que les esters vinyliques, l'alcool vinylique, l'anhydride maléique, le propylène-glycol, l'éthylène glycol. Les groupes alkyls ou dialkyls des fonctions amines ou ammoniums sont de préférence en C₁-C₉ et plus préférentiellement en C₁-C₃.

- Les amines peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires. Les amines secondaires
- 30 et tertiaires sont préférentielles.

- Les monomères vinyliques amino-substitués peuvent être polymérisés sous leur forme amine puis éventuellement quaternisés. Les amines peuvent être également quaternisées après la formation du polymère. Par exemple, les fonctions amines
- 35 tertiaires peuvent être quaternisées par réaction avec un sel de formule R'X où R' est

un radical alkyle de chaîne courte (en C₁-C₇ de préférence et plus particulièrement en C₁-C₃) et X est un anion formant un sel hydrosoluble avec l'ammonium quaternaire.

Parmi les monomères vinyliques à fonction amines ou ammoniums quaternaires, on peut citer par exemple des composés vinyliques substitués par un groupe du type dialkylaminoalkyl (méth)acrylate, monoalkyl-aminoalkyl (méth)acrylate ; des sels de trialkyl-méthacryloxyalkyl ammonium ; des sels diallyliques d'ammonium quaternaire ; des monomères vinyliques quaternaires ayant des cycles portant des atomes d'azote tels que pyridinium, imidazolium, pyrrolidone quaternisée comme alkylvinyl-imidazolium, alkyl-vinylpyridinium, les sels quaternaires d'alkylvinyl pyrrolidone. Les portions alkyls de ces monomères sont de préférence des alkyls en C₁-C₃ et plus préférentiellement des alkyls en C₁ ou C₂.

On peut également citer comme monomères vinyliques amino-substitués, les dialkyl-aminoalkyl (méth)acrylates, les dialkylaminoalkyl (méth)acrylamides. Les groupes alkyls ou dialkyls sont de préférence en C₁-C₉ et plus préférentiellement en C₁-C₃.

Les polymères cationiques de l'invention peuvent comprendre des mélanges de monomères vinyliques dérivés d'amines et/ou de monomères vinyliques dérivés d'ammoniums quaternaires et/ou d'autres monomères compatibles. On peut citer, à titre d'exemple :

- les copolymères de 1-vinylpyrrolidone et de sel de 1-vinyl-3-méthylimidazolium (chlorure par exemple) (appelé Polyquaternium-16 dans le CTFA) tels que ceux vendus sous le nom LUVIQUAT par la société BASF ;

- les copolymères de 1-vinyl-2-pyrrolidone et de diméthylaminoéthylméthacrylate (appelés Polyquaternium-11 selon le CTFA) tels que ceux vendus sous le nom GAFQUAT (par exemple le GAFQUAT 755N) par la société GAF CORPORATION ;

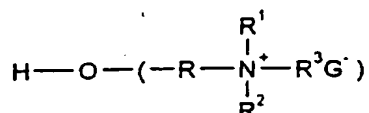
- les homopolymères de chlorure de diméthyl-diallylammonium (Polyquaternium 5 selon le CTFA) et les copolymères d'acrylamide et de chlorure de diméthyl-diallylammonium (Polyquaternium-7 selon le CTFA) tels que ceux vendus sous le nom MERQUAT 550 et MERQUAT S par la Société MERCK ;

10

- les sels d'acides minéraux d'aminokylesters d'homo et de copolymères d'acides carboxyliques insaturés ayant de 3 à 5 atomes de carbone tels que ceux décrits dans le brevet USP 4 009 256.

- 5 Parmi les polymères cationiques utilisables, on peut citer aussi les polysaccharides cationiques tels que les dérivés de cellulose cationiques et les dérivés de l'amidon cationiques.

Parmi les polysaccharides cationiques, on peut citer les polymères de formule :



10

où :

H est un reste d'anhydroglucose tel que l'amidon ou un reste d'anhydroglucose cellulosique ;

R est un alkylène, un oxyalkylène, un polyoxyalkylène ou un hydroxyalkylène ou leurs mélanges ;

15

R¹, R² et R³, identiques ou différents, désignent un groupe alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, alkoxyalkyle ou alkoxyaryle ; chaque groupe contenant jusqu'à 18 atomes de carbone et le nombre total d'atomes de carbone par unité cationique est de préférence inférieure ou égale à 20.

20

G⁻ est un anion résultant de la quaternisation de l'amine NR¹R²R³.

Parmi les polymères cellulosiques cationiques, on peut citer ceux vendus par la société AMERCHOL CORP. sous les noms JR et LR tels que les sels d'hydroxyéthylcellulose quaternaires obtenus par réaction avec un époxyde substitué par un triméthylammonium (polyquaternium-10 selon le CTFA). On peut citer également les sels d'hydroxyéthyl-cellulose quaternaires obtenus par réaction avec un époxyde substitué par le lauryl-diméthylammonium (polyquaternium-24 selon le CTFA) comme ceux vendus sous le nom POLYMER LM200 par AMERCHOL CORP.

25

- 30 On peut citer également, comme polymères cationiques utilisables selon l'invention, les dérivés de gomme de guar cationiques tels que le chlorure d'hydroxypropyltrimonium de guar vendu sous les noms JAGUAR par la société CELANESE CORP.

On peut citer également les éthers celluloses quaternaires telles que celles décrites dans le brevet USP. 3 962 418 et les copolymères de cellulose étherifiés et d'amidon tels que ceux décrits dans le brevet US 3 958 581.

- 5 Les polymères cationiques de l'invention sont présents dans les compositions dans des proportions allant, de préférence, de 0,01 à 5 % en poids et de préférence de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 10 Les compositions aqueuses de l'invention peuvent contenir en plus des électrolytes minéraux ou organiques permettant de solubiliser les polymères polyampholytes.

- 15 Les électrolytes utilisés sont de préférence des sels hydrosolubles minéraux tels que les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux ou les sels d'aluminium d'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique ou d'acide organique comme l'acide citrique, lactique ou tartrique. Les électrolytes particulièrement préférés sont choisis parmi le sulfate de potassium, le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium, le nitrate de calcium, le nitrate d'aluminium, le nitrate de magnésium, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure d'aluminium, le carbonate de potassium, le carbonate de sodium, le carbonate d'aluminium, le citrate de sodium.

- 20 Ils sont présents dans des proportions allant de 0,1 à 30 % en poids et plus préférentiellement de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 25 Le pH des compositions aqueuses conformes à l'invention est ajusté de préférence entre 3 et 11 et plus particulièrement entre 5 et 9 par l'emploi d'agents alcalinisants ou acidifiants ou de tampons. Il est important d'ajuster le pH de telle sorte que le polymère polyampholyte sous forme dissoute ou dispersée dans le milieu aqueux de la composition, puisse précipiter par dilution lors de l'étape de rinçage après application de la composition sur les matières kératiniques.

- 30 Les compositions selon l'invention, lorsqu'elles se présentent en particulier sous forme de shampoing comprennent une base lavante, généralement aqueuse. Cette base de tensioactifs peut également servir à solubiliser dans le milieu aqueux le ou les polyampholytes.

Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

- 5 La quantité minimale de base lavante est celle juste suffisante pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant et/ou pour solubiliser les polyampholytes présents dans la composition.

- 10 Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 30 % en poids, de préférence de 10 % à 25 % en poids, et encore plus préférentiellement de 12 % à 20 % en poids, du poids total de la composition finale.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

15

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

20

- Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéther-sulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamide-sulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl-sulfosuccinates, les alkyléthersulfo-succinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les alkyl-sulfosuccinamates ; les alkylsulfo-acétates ; les alkylétherphosphates ; les acyl-sarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut
- 25
- 30
- 35

également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides éthers carboxyliques polyoxy-alkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges. Les tensioactifs anioniques du type acides ou sels d'éthers carboxyliques polyoxyalkylénés sont en particulier ceux qui répondent à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

R_1 désigne un groupement alkyle ou alkylaryle, et n est un nombre entier ou décimal (valeur moyenne) pouvant varier de 2 à 24 et de préférence de 3 à 10, le radical alkyle ayant entre 6 et 20 atomes de carbone environ, et aryle désignant de préférence phényle,

A désigne H, ammonium, Na, K, Li, Mg ou un reste monoéthanolamine ou triéthanolamine. On peut également utiliser des mélanges de composés de formule (1) en particulier des mélanges dans lesquels les groupements R_1 sont différents.

Des composés de formule (1) sont vendus par exemple par la Société CHEM Y sous les dénominations AKYPOS (NP40, NP70, OP40, OP80, RLM25, RLM38, RLMQ38 NV, RLM 45, RLM 45 NV, RLM 100, RLM 100 NV, RO20, RO 90, RCS 60, RS 60, RS 100, RO 50) ou par la Société SANDOZ sous les dénominations SANDOPAN (DTC Acid, DTC).

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

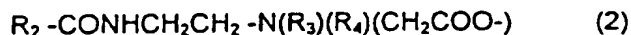
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ;

les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras de polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C₁₀-C₁₄) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

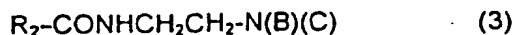
(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaines ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2528378 et US-2781354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxy-glycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R₂ désigne un radical alkyle d'un acide R₂-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃ désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R₄ un groupement carboxyméthyle ;
et



dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX', C représente -(CH₂)_z -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

15

R₂ désigne un radical alkyle d'un acide R₉-COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C₇, C₉, C₁₁ ou C₁₃, un radical alkyle en C₁₇ et sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

- 5 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphocarboxyglycinate vendu sous la dénomination commerciale MIRANOL C₂M concentré par la Société MIRANOL.

(iv) Tensioactifs cationiques :

- 10 Parmi les tensioactifs cationiques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxy-alkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, 15 de trialcylbenzylammonium, de trialcylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

- On notera que les tensioactifs cationiques, dont l'utilisation n'est pas exclue, ne constituent pas des tensioactifs préférés pour la mise en oeuvre de la présente invention.
- 20

- Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable des compositions de l'invention est de préférence de l'eau ou une solution hydroalcoolique d'un alcool inférieur tels que l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.
- 25

- Les compositions selon l'invention peuvent bien entendu contenir en outre des adjuvants usuels dans le domaine des compositions capillaires comme par exemple des parfums, des conservateurs, des séquestrants, des épaississants, des adoucissants, des modificateurs de mousse, des colorants, des agents nacrants, des 30 agents hydratants, des agents anti-pelliculaires ou antiséborrhéiques, des vitamines, des filtres solaires et autres.

- Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés 35 avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Ces compositions peuvent se présenter sous la forme de liquides plus ou moins épaissis, de crèmes ou de gels et elles conviennent principalement au lavage, au soin et/ou le coiffage des cheveux. Elles peuvent aussi se présenter sous la forme de
5 lotions à rincer.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement non-thérapeutique des cheveux caractérisé par le fait qu'on applique directement sur les cheveux mouillés une composition telle que définie ci-dessus, et après un éventuel temps de
10 pause, qu'on effectue un rinçage à l'eau ; ledit procédé pouvant être répété plusieurs fois.

Comme indiqué précédemment, les compositions selon l'invention confèrent aux cheveux, après rinçage, un remarquable effet coiffant qui se manifeste notamment
15 par une facilité de coiffage et de maintien ainsi qu'un démêlage des cheveux mouillés amélioré sensiblement.

Les exemples qui suivent servent à illustrer la présente invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.
20

EXEMPLES

EXEMPLE DE PREPARATION 1

*Synthèse du copolymère de styrène sulfonate de sodium et de chlorure de
25 triméthylammonio éthyl-méthacrylate (50/50 % mole) de formule (I).*

Dans un réacteur avec agitation mécanique centrale, réfrigérant, thermomètre et barbotage d'azote, on introduit 49,8 g de styrène sulfonate de sodium en poudre. On introduit ensuite 63,63 g d'une solution aqueuse à 78,9 % d'extrait sec en chlorure de
30 triméthylammonio éthyl-méthacrylate. On introduit ensuite 300 g d'eau permutée plus 2 g de persulfate de potassium (amorceur de polymérisation). Tous ces ajouts sont faits à température ambiante.

On agite le milieu réactionnel à 400 tours/min pour obtenir une dissolution et une
35 homogénéisation.

17

On effectue un barbotage d'azote. On chauffe le milieu à 72° C et on maintient cette température, sous agitation pendant 24 heures.

En fin de polymérisation, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le milieu est trouble mais le polymère ne précipite pas.

On purifie le polymère par précipitation de la solution de synthèse dans 5 l d'eau permutée. On récupère le précipité. On sèche en étuve sous vide et à 45° C jusqu'à obtention d'un poids constant.

L'analyse élémentaire est conforme à celle du polymère théorique. Le rendement obtenu est de 85 %.

Le polymère ainsi obtenu est insoluble dans l'eau à 1 % en poids.

Il peut se solubiliser dans l'eau à une concentration de 1 % par l'ajout d'une quantité minimale de 3,85 % en poids de NaCl.

Il peut également se solubiliser dans une base lavante constituée de :

- lauryl éther sulfate de sodium	15 % en poids
- cocoylbétaïne	3 % en poids
- eau qsp.....	100 % en poids

à la concentration de 1 % en poids par l'ajout d'une quantité minimale de 2 % de NaCl.

EXEMPLE DE PREPARATION 2

Synthèse du copolymère de styrène sulfonate de sodium et de chlorure de triméthylammonio propyl-méthacrylamide (50/50 % mole).

On opère dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre dans l'exemple 1 en utilisant 48,3 g de styrène sulfonate de sodium, 98,48 g d'une solution aqueuse à 52,5 % d'extrait sec de chlorure de triméthylammonio propylméthacrylamide, 500 g d'eau permutée et de 2 g de persulfate d'ammonium.

18

L'analyse élémentaire est conforme à celle du polymère théorique. Le rendement obtenu est de 91 %.

5 Le polymère ainsi obtenu est insoluble dans l'eau à une concentration de 1 % en poids. Il peut se solubiliser dans l'eau à cette même concentration en présence d'au moins 5,66 % du poids de NaCl.

10 Il peut se solubiliser dans la base lavante de l'exemple 1 à cette même concentration en présence d'au moins 4,76 % en poids de NaCl.

EXEMPLE DE PREPARATION 3

Synthèse du copolymère de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique et de chlorure de triméthyl ammonio éthyl-méthacrylate (50/50 % mole)

15 On opère dans le même réacteur que celui mis en oeuvre dans l'exemple 1 en utilisant 47,42 g d'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique, 60,25 g d'une solution aqueuse à 78,9 % d'extrait sec de chlorure de triméthylammonio-éthyl méthacrylate.

20 Avant l'introduction du monomère quaternaire, on introduit dans le réacteur le monomère sulfonique puis 200 g d'eau permutée pour une dissolution et homogénéisation à température ambiante.

On neutralise le monomère sulfonique par ajout de 26,3 g de NaOH à 35 %, sous
25 agitation à température ambiante. On introduit ensuite le monomère quaternaire et on ajoute 150 g d'eau permutée et 2 g de persulfate d'ammonium. On agite, on effectue un barbotage à l'azote et on chauffe à 72° C pendant 24 heures. On obtient une solution trouble. Cette solution concentrée précipite dans l'eau mais le précipité est récupéré et purifié par précipitation de la solution de synthèse dans 5 l d'éthanol. On
30 sèche en étuve jusqu'à obtention d'un poids constant. Le rendement obtenu est de 85 %.

Le polymère obtenu se dissout directement à une concentration de 1 % en poids dans la base lavante de l'exemple 1. Au delà de 4 % en poids dans cette base lavante, il
35 faut rajouter du NaCl pour maintenir la solubilisation.

EXEMPLE DE PREPARATION 4

Synthèse du copolymère du sel de sodium de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique et du chlorure de triméthylammonio propyl-méthacrylamide (50/50 % mol)

- 5 On réalise une solution aqueuse à 49,15 % d'extrait sec en sel de sodium de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique par neutralisation de l'acide par une quantité stoechiométrique de NaOH.

- 10 Dans un réacteur identique à celui de l'exemple 1, on introduit 103,68 g de ladite solution aqueuse puis 93,43 g d'une solution aqueuse à 52,5 % d'extrait sec de chlorure de triméthylammonio propyl-méthacrylamide. On ajoute ensuite 300 g d'eau permutée et 2 g de persulfate d'ammonium.

- 15 On procède ensuite dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre dans l'exemple 3. Le rendement obtenu est de 88 %.

- 20 Le polymère ainsi obtenu est insoluble dans l'eau à une concentration à 1 % et se solubilise à la même concentration en présence d'au moins 3,62 % de NaCl. Il se dissout directement à la même concentration dans la base lavante de l'exemple 1. Au delà de 5,5 % en poids, il faut ajouter un électrolyte pour maintenir sa dissolution.

Exemple A : Shampoing

- 25 Lauryl éther sulfate de sodium à 22 moles d'oxyde d'éthylène vendu par la Société ALBRIGHT et WILSON sous le nom
- | | |
|--|---------|
| d'EMPICOL ESB B/FL..... | 24 g MA |
| Cocoylbétaine en solution aqueuse à 32 % | 8 g MA |
| Polymère de l'exemple 1 | 1 g MA |
| NaCl | 2 g |
| 30 Copolymère chlorure de diméthylallylammonium/ | |
| acrylamide 50/50 en solution aqueuse à 8 %..... | 1 g MA |
| Conservateurs, parfums | |
| Eau..... qsp..... | 100 g |
- 35 pH ajusté à 7 par HCl.

20

Ce shampoing possède une mousse douce et onctueuse et confère à la chevelure une bonne discipline et une bonne tenue.

Exemple B : Lotion rincée

5

Copolymère chlorure de méthacrylate de triméthyl éthyl ammonium/ acrylamide (42/58) véhiculé en dispersion à 50 % dans l'huile	0,3 g MA
Polymère de l'exemple 1	2 g MA
NaCl	3 g

10 Parfums, colorants, sequestrants

Eau.....	qsp.....	100 g
----------	----------	-------

Cette lotion s'applique facilement sur les cheveux. Après rinçage, les cheveux sont faciles à démêler et à coiffer.

15

Exemple C : Après-shampoing

Chlorure de cetyltriméthylammonium en solution aqueuse à 29 % vendu par LONZA sous le nom de BURQUAT CT29	1 g MA
--	--------

20 Chlorure de bényl triméthyl ammonium à 80 % dans un
mélange eau/isopropanol (15/81)..... 2 g MA

Hydroxyéthylcellulose réticulée à l'épichlorhydrine quaternisé par triméthylamine	0,5 g MA
--	----------

25 Mélange alcool cétylstéarylique et cétylstéarylique
oxyéthylène 33 moles d'oxyde d'éthylène (88/20)..... 2 g
Gomme de xanthane..... 0,5 g

NaCl	3 g
------------	-----

Polymère de l'exemple 1	2 g
-------------------------------	-----

Eau.....	qsp.....	100 g
----------	----------	-------

30

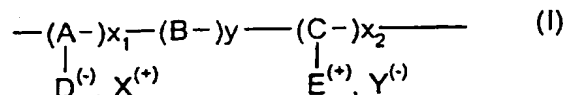
pH ajusté à 7 avec NaOH.

Cet après-shampoing, après rinçage, apporte tenue et douceur aux cheveux.

21
REVENDICATIONS

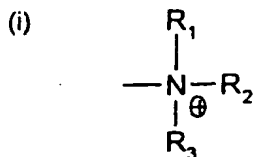
1. Composition pour le traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins :
- 5 a) un polymère polyampholyte constitué d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et comportant dans la chaîne ou latéralement à la chaîne, des quantités équimolaires ou pratiquement équimolaires de charges négatives et de charges positives ; ledit polymère étant insoluble dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 1 % en poids et à 20° C ;
- 10 b) un polymère cationique dont la densité de charge cationique est inférieure ou égale à 4 meq/g.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère polyampholyte est choisi parmi les polymères répondant à la formule suivante :
- 15

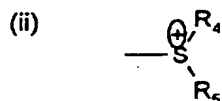


dans laquelle :

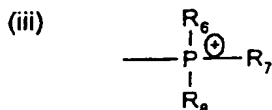
- A- désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupe $\text{D}^{(-)}$;
- 20 - $\text{D}^{(-)}$ désigne un groupe anionique choisi dans le groupe constitué par :
 - (i) ---COO^{\ominus} ;
 - (ii) ---SO_3^{\ominus} ;
 - (iii) ---PO_3^{\ominus} ;
 - (iv) $\text{---HPO}_3^{\ominus}$;
- X^{+} désigne un cation provenant de la neutralisation des groupes D par une base minérale ou organique ;
- B- désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique hydrophile ou hydrophobe ;
- 25 - C- est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupe $\text{---E}^{(+)}$;
- $\text{E}^{(+)}$ désigne un groupement cationique choisi dans le groupe constitué par :



dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_{22} , linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique) ;



dans laquelle R_4 et R_5 , identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ;



5 où R_6 , R_7 et R_8 identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

- $Y^{(-)}$ désigne un anion résultant de la neutralisation des groupes E par un acide minéral ou organique ou par quaternisation des groupes E ;

10 x_1 , x_2 , y désignent respectivement la concentration en mole du groupe A, du groupe B et du groupe C

x_1 et x_2 étant identiques ou pratiquement identiques de telle sorte que la charge globale du polymère soit proche de zéro à un pH voisin de 7.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que dans la formule
15 (I), la somme $x_1 + x_2$ est supérieure ou égale à 40 % mol et y est inférieur ou égal à 60 % mol.

4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que dans la formule

(I), D(-) désigne carboxylate et $\begin{array}{c} -A- \\ | \\ D^{(-)} \end{array}$ est choisi dans le groupe constitué par

20 les sels des acides carboxyliques, linéaires, ramifiés ou cycliques ; les sels des diacides carboxyliques linéaires, ramifiés ou cycliques et leurs monoesters ou monoamides.

23

5. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que dans la formule

(I), D⁽⁻⁾ désigne sulfonate et $\begin{array}{c} \text{---A---} \\ | \\ \text{D}^{(-)} \end{array}$ est choisi dans le groupe constitué par les

sels de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique, de l'acide vinylsulfonique, de l'acide styrène sulfonique, les sels du méthacrylate de 2-sulfoethyle.

5

6. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que D⁽⁻⁾ désigne phosphonate et $\begin{array}{c} \text{---A---} \\ | \\ \text{D}^{(-)} \end{array}$ désigne un sel de l'acide vinyl phosphonique.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que le groupe -B- est constitué par au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques en C₁-C₂₄, linéaires, ramifiés ou cycliques, les oléfines, le styrène et ses dérivés substitués, les esters ou les amides de l'acide (meth)acrylique en C₁-C₂₄, linéaires ramifiés ou cycliques et éventuellement par au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par des macromères siliconés présentant une fonction vinylique terminale, des monomères vinyliques, allyliques ou (meth)acryliques portant des groupes fluorés ou perfluorés.

15

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisée par le fait

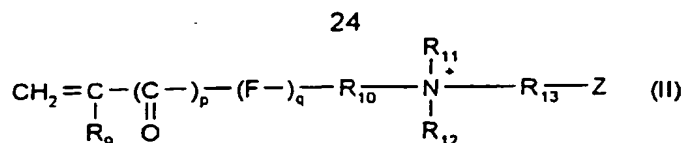
que le monomère $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ | \\ \text{E}^{(+)} \end{array}$ est choisi parmi les monomères (méth)acryliques,

20 vinyliques, allyliques ou diallyliques portant une amine tertiaire E quaternisée par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée par le fait que le polymère de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de styrène sulfonate de sodium/chlorure de triméthylammonio propyl (meth)acrylamide, les copolymères de styrène sulfonate de sodium/triméthyl ammonio éthylmethacrylate.

25

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère polyampholyte répond à la formule suivante :



dans laquelle :

- R_9 , R_{11} et R_{12} désignent, identiques ou différents un hydrogène ou un alkyle en C_1 - C_4 , linéaire ou ramifié ;
- 5 Z désigne $\text{COO}^{(-)}$, $\text{SO}_3^{(-)}$ ou $\text{HPO}_3^{(-)}$;
- F désigne $-\text{NH}$ ou O ou forme avec le groupe R_{10} un cycle ou hétérocycle, aromatique ou non-aromatique en C_5 - C_7 ;
- R_{10} et R_{13} désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné divalent en particulier un groupe $-(\text{CH}_2)_n-$ avec n entier allant de 1 à 4 ;
- 10 R_{10} peut former avec R_{11} et R_{12} un hétérocycle en C_5 - C_7 ;
- p vaut 0 ou 1 et q vaut 0 ou 1.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le polymère de formule (II) est choisi dans le groupe constitué par :

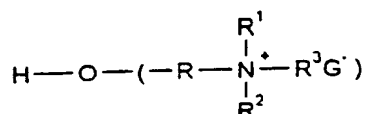
- 15 - le poly 1-vinyl-2-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 1-vinyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 1-vinyl-2-méthyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 2-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- 20 - le poly 2-méthyl-5-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly 4-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly diméthyl (2-méthacryloxyéthyl) (3-sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;
- le polydiéthyl (2-méthacryloxyéthoxy-2-éthyl)(3-sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;
- le poly 4-vinyl-4-(sulfobutyl) pyridinium hydroxyde ;
- 25 - le poly N-(3-sulfopropyl) N-méthacrylamidopropyl N,N-diméthyl ammonium bétaine.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que le polymère polyampholyte est présent dans des concentrations allant de 0,01 à 20 % en poids et de préférence de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids

30 total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le polymère cationique a un poids moléculaire moyen en masse d'au moins 5.000 et plus préférentiellement d'au moins 10.000.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en masse du polymère cationique varie de 10.000 à 10.000.000.
- 5 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que la densité de charge cationique de polymère cationique varie de 0,9 à 4 meq/g et de préférence de 1,1 à 3 meq/g.
- 10 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi dans le groupe constitué par :
- a) les copolymères de monomères vinyliques ayant des fonctions amines primaires, secondaires, tertiaires ou ammoniums quaternaires
 - b) les polysaccharides cationiques dérivés de l'amidon ou dérivés de la cellulose ;
 - c) les polymères cationiques dérivés de la gomme de guar ;
 - 15 d) les éthers celluloses quaternaires, les copolymères de cellulose étherifiés et d'amidon.
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les polysaccharides cationiques du paragraphe b) sont choisis parmi les polymères de
- 20 formule :



- où :
- H est un reste d'anhydroglucose tel que l'amidon ou un reste d'anhydroglucose cellulosique ;
- 25 R est un alkylène, un oxyalkylène, un polyoxyalkylène ou un hydroxyalkylène ou leurs mélanges ;
- R¹, R² et R³, identiques ou différents, désignent un groupe alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, alkoxyalkyle ou alkoxyaryle ; chaque groupe contenant jusqu'à 18 atomes de carbone et le nombre total d'atomes de carbone par unité cationique est de
- 30 préférence inférieure ou égale à 20.
- G⁻ est un anion résultant de la quaternisation de l'amine NR¹R²R³.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait que le polymère cationique est présent dans des proportions allant de 0,01 à

26

5 % en poids et de préférence de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un électrolyte minéral ou organique.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que l'électrolyte est présent dans des concentrations allant de 0,1 à 30 % en poids et de préférence de 1 à 10 % en poids.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait que le pH est ajusté entre 3 et 11.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'elle comporte en plus une base lavante constituée d'au moins un tensioactif ou d'un mélange de tensioactifs choisis dans le groupe des tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou zwitterioniques.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que la base lavante représente de 4 à 30 % en poids du poids total de la composition.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constituée d'eau ou d'un mélange d'eau et d'alcool inférieur.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adjuvants choisis dans le groupe constitué par les parfums, les conservateurs, les sequestrants, les épaississants, les adoucissants, les modificateurs de mousse, les colorants, les nacrants, les hydratants, les antipelliculaires, les antiséborrhéiques, les vitamines, les filtres solaires.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'un liquide plus ou moins épaissi, d'une lotion, d'une crème ou d'un gel.

27

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait qu'elle est un produit à rincer pour le lavage, le soin et/ou le coiffage des cheveux.
- 5 28. Procédé de traitement non thérapeutique des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique directement sur les cheveux une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, que l'on effectue après un éventuel temps de pose, un rinçage à l'eau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/01831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 139 588 A (HOECHST FRANCE) 2 May 1985 ---	
A	EP 0 217 274 A (KAO CORP) 8 April 1987 ---	
A	EP 0 521 665 A (CALGON CORP) 7 January 1993 ---	
A	EP 0 470 381 A (KAO CORP) 12 February 1992 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 1997

Date of mailing of the international search report

24.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01831

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0139588	02-05-85	FR-A- 2553779	26-04-85
		JP-C- 1785775	31-08-93
		JP-B- 3020127	18-03-91
		JP-A- 60108409	13-06-85
		US-A- 4590249	20-05-86

EP-A-0217274	08-04-87	JP-B- 6015459	02-03-94
		JP-A- 62174004	30-07-87
		US-A- 4994088	19-02-91

EP-A-0521665	07-01-93	AT-T- 129631	15-11-95
		AU-A- 1863592	07-01-93
		AU-A- 3293495	07-12-95
		CA-A- 2072175	29-12-92
		DE-D- 69205737	07-12-95
		DE-T- 69205737	18-04-96
		ES-T- 2081055	16-02-96
		JP-A- 6107526	19-04-94
		JP-B- 7088290	27-09-95
		NZ-A- 243275	28-03-95
		US-A- 5275809	04-01-94

EP-A-0470381	12-02-92	JP-A- 4069323	04-03-92
		JP-B- 6086371	02-11-94
		JP-A- 4134014	07-05-92
		JP-B- 7023289	15-03-95
		JP-A- 4134015	07-05-92
		JP-B- 6086368	02-11-94
		AT-T- 132738	15-01-96
		DE-D- 69116256	22-02-96
		DE-T- 69116256	23-05-96
		US-A- 5254333	19-10-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

I nde Internationale No
PCT/FR 96/01831

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 139 588 A (HOECHST FRANCE) 2 Mai 1985 ---	
A	EP 0 217 274 A (KAO CORP) 8 Avril 1987 ---	
A	EP 0 521 665 A (CALGON CORP) 7 Janvier 1993 ---	
A	EP 0 470 381 A (KAO CORP) 12 Février 1992 -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 Janvier 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24.01.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au nombre de familles de brevets

Der le Internationale No

PCT/FR 96/01831

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP-A-0139588	02-05-85	FR-A-	2553779	26-04-85
		JP-C-	1785775	31-08-93
		JP-B-	3020127	18-03-91
		JP-A-	60108409	13-06-85
		US-A-	4590249	20-05-86

EP-A-0217274	08-04-87	JP-B-	6015459	02-03-94
		JP-A-	62174004	30-07-87
		US-A-	4994088	19-02-91

EP-A-0521665	07-01-93	AT-T-	129631	15-11-95
		AU-A-	1863592	07-01-93
		AU-A-	3293495	07-12-95
		CA-A-	2072175	29-12-92
		DE-D-	69205737	07-12-95
		DE-T-	69205737	18-04-96
		ES-T-	2081055	16-02-96
		JP-A-	6107526	19-04-94
		JP-B-	7088290	27-09-95
		NZ-A-	243275	28-03-95
		US-A-	5275809	04-01-94

EP-A-0470381	12-02-92	JP-A-	4069323	04-03-92
		JP-B-	6086371	02-11-94
		JP-A-	4134014	07-05-92
		JP-B-	7023289	15-03-95
		JP-A-	4134015	07-05-92
		JP-B-	6086368	02-11-94
		AT-T-	132738	15-01-96
		DE-D-	69116256	22-02-96
		DE-T-	69116256	23-05-96
		US-A-	5254333	19-10-93

THIS PAGE BLANK